

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-182630

(P2000-182630A)

(43)公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 8/02

識別記号

F I
H 0 1 M 8/02テーマコード(参考)
B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願平10-358797 平成10年12月17日 (1998.12.17)	(71)出願人 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号 (72)発明者 斎藤 一夫 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内 (72)発明者 萩原 敦 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内 (74)代理人 100091247 弁理士 小林 雅人 (外1名) F ターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB08 CX02 CX07 EE05 EE08 HH01 HH03 HH05
-------------------------	--	--

(54)【発明の名称】 燃料電池セパレータ、その製造方法及び当該燃料電池セパレータを使用した固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができ、燃料電池の組み立て時に割れ等の問題が発生することなく、信頼性の高い燃料電池セパレータを主として提供する。

【解決手段】 本発明の燃料電池セパレータは、少なくともバインダー、平均粒径10nm～100μmの粉末状炭素フィラー及び平均繊維長0.03～6mmの短纖維よりなると共に、これら成分の量比が、バインダー100重量部に対して、前記粉末状炭素フィラーが200～800重量部、前記短纖維が10～300重量部である組成物から得られる基材により形成されることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともバインダー、平均粒径10nm～100μmの粉末状炭素フィラー及び平均纖維長0.03～6mmの短纖維よりなると共に、これら成分の量比が、バインダー100重量部に対して、前記粉末状炭素フィラーが200～800重量部、前記短纖維が10～300重量部である組成物から得られる基材により形成されることを特徴とする燃料電池セパレータ。

【請求項2】短纖維が、炭素纖維、耐炎化処理纖維又はステンレス纖維より選ばれた1種類或いは2種類以上の混合物である請求項1に記載の燃料電池セパレータ。

【請求項3】少なくともバインダー、平均粒径10nm～100μmの粉末状炭素フィラー及び平均纖維長0.03～6mmの短纖維を、バインダー100重量部に対して、前記粉末状炭素フィラーが200～800重量部、前記短纖維が10～300重量部となる量比で混合し、得られる混合物を粒径0.03～5mmの顆粒状とし、得られる顆粒状物を成形することを特徴とする燃料電池セパレータの製造方法。

【請求項4】溶媒を使用して混合物を顆粒状とする請求項3に記載の燃料電池セパレータの製造方法。

【請求項5】請求項1又は2に記載の燃料電池セパレータを使用したことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池セパレータ、その製造方法及び当該燃料電池セパレータを使用した固体高分子型燃料電池に関するものであり、更に詳しくは、薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができる燃料電池セパレータ、その製造方法及び当該燃料電池セパレータを使用した固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、資源の枯渇に留意する必要のある化石燃料を使用する必要がほとんどない上に、発電するに際して騒音をほとんど発生せず、エネルギー回収率も他のエネルギー発電機関と比べて高くすることができる等の優れた性質を持つために、ビルや工場等における比較的小型の発電プラントとして開発が進められている。

【0003】中でも固体高分子型燃料電池は、他のタイプの燃料電池と比べて低温で作動するので、電池を構成する部品については材料面での腐食の心配が少ないばかりか、低温作動の割りに比較的大出力を得ることができるとといった特徴を持ち、車載用の内燃機関の代替電源として注目を集めている。

【0004】そして、現在では様々な製品や部品に関し、小型化や薄型化が求められていて、前記固体高分子型燃料電池についても、車載用の内燃機関の代替電源と

しての使用を考慮した場合は、容積が小さく、コンパクトなものが求められることになる。

【0005】上記の固体高分子型燃料電池を構成する部品の中で、セパレータは一般に、平板の両面又は片面に複数の平行する溝を形成してなるもので、燃料電池セル内で発電した電気を外部へ伝達するために使用されるものである。

【0006】従来より使用されていた上記のような燃料電池セパレータとしては、高密度グラファイト或いはグラファイト材に熱硬化性樹脂を含浸し、更にその両面又は片面に複数の平行する溝を機械加工したものがある。

【0007】又、機械加工によらず、特殊な熱硬化性樹脂と黒鉛粉末との混合体を圧力成形することによるセパレータの製造方法も提案されている（特公平1-57466号公報参照）。

【0008】更に又、フェノール樹脂、炭素纖維ミルドファイバー、黒鉛粉を含む混合物をシート状に成形し、これを黒鉛化することによって燃料電池セパレータを得る方法も提案されている（特開平4-214072公報参照）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一方、前述の通り、容積が小さく、コンパクトな燃料電池が求められるに連れて、燃料電池の大部分の容積を占めるこのセパレータについても必然的に、小型化や薄肉化に耐えることができ、しかも、薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができるよう、高強度で高韌性のものが求められているのであるが、従来より使用されているような、グラファイトを機械加工して得たセパレータや、特殊な熱硬化性樹脂、具体的には分子鎖中にバラキシレン結合を有するという非常に特殊なフェノール樹脂と黒鉛粉末の混合体を圧力成形して得られたセパレータには、薄肉化すると脆くなってしまい、燃料電池を組み立てる際に割れ易く、信頼性に乏しいという問題があった。

【0010】又、樹脂、ファイバー、黒鉛粉の混合物を黒鉛化してなる薄型の燃料電池セパレータには、シート状物を1500℃～3000℃という高温で焼成して黒鉛化する必要があり、そのための特殊な装置や方法を考慮すると、非常に高価なものになってしまうばかりか、黒鉛化工程でシート状物が収縮するために寸法の再現性が悪く、加えて、黒鉛化物に収縮時のひずみが残ってしまうという問題点があった。

【0011】本発明は、上記従来技術の難点を解消して、薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができ、燃料電池の組み立て時に割れ等の問題が発生することなく、信頼性の高い燃料電池セパレータ、黒鉛化する行程を必要としない前記燃料電池セパレータの製造方法、及び、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的としてなされた。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明が採用した燃料電池セパレータの構成は、少なくともバインダー、平均粒径 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の粉末状炭素フィラー及び平均纖維長 $0.03 \sim 6\text{ mm}$ の短纖維よりなると共に、これら成分の量比が、バインダー 100 重量部に対して、前記粉末状炭素フィラーが $200 \sim 800$ 重量部、前記短纖維が $10 \sim 300$ 重量部である組成物から得られる基材により形成されることを特徴とするものである。

【0013】又、同じく上記目的を達成するために本発明が採用した燃料電池セパレータの製造方法の構成は、少なくともバインダー、平均粒径 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の粉末状炭素フィラー及び平均纖維長 $0.03 \sim 6\text{ mm}$ の短纖維を、バインダー 100 重量部に対して、前記粉末状炭素フィラーが $200 \sim 800$ 重量部、前記短纖維が $10 \sim 300$ 重量部となる量比で混合し、得られる混合物を粒径 $0.03 \sim 5\text{ mm}$ の顆粒状とし、得られる顆粒状物を成形することを特徴とするものであり、更に本発明が採用した固体高分子燃料電池の構成は、上記燃料電池セパレータを使用したことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の態様】以下に本発明を説明する。

【0015】本発明で用いられるバインダーとしては、そのように称されているものであれば格別の制限はなく、例えば熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ゴム等を挙げることができる。

【0016】上記熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、フルフリルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルタレート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、芳香族ポリイミド樹脂より選ばれた1種類或いは2種類以上の混合物を挙げることができる。

【0017】又、上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルфон、ポリカーボネート、ポリオキサメチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリフェニールサルファン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルファン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルベンゼン、フッ素樹脂、ポリオキシベンゾイルエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリアリルスルホン、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテルより選ばれた1種類或いは2種類以上の混合物を挙げることができる。

【0018】更に、上記ゴムとしては、例えば、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ブチルゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ニトリルクロロブレンゴム、塩素化ブチルゴム、エビクロルヒドリンゴム、エビクロルヒドリンエチレンオキサイドアクリルグリシルエーテル3次元共重合体、ウレタンゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、ステレンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴムより選ばれた1種類或いは2種類以上の混合物を挙げることができる。

【0019】本発明で用いられる粉末状炭素フィラーとしては、導電性に優れた粉末状の炭素フィラーであれば、以下に説明する粒径を除いて格別の制限はないが、例えば、リン片状黒鉛、土塊状黒鉛等の天然黒鉛、膨張黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボン、石炭コークス、石油コークス、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッテンブラック、グラッシーカーボン等によるものを挙げができる。

【0020】上記粉末状炭素フィラーの粒径としては、平均粒径 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ という範囲を挙げることができ、粉末状炭素フィラーの平均粒径が 10 nm 未満の場合には、粉末状炭素フィラーが嵩高過ぎてセパレータの電気抵抗が高くなるおそれや、バインダーと均一に混合することが難しくなり、不均一に混合した場合に成形不良を起こすおそれがあり、逆に $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、粉末状炭素フィラー同士の間や粉末状炭素フィラーと短纖維との間の電気的接触が少なくなるため、セパレータの電気抵抗が高くなるおそれがあり、いずれも好ましくない。

【0021】又、本発明で用いられる短纖維としては、高強度、高弾性率で、耐食性、導電性、耐熱性や耐電気化学的腐食性に優れた素材によるものが好ましく、例えば、炭素纖維、耐炎化処理纖維、ステンレスファイバーより選ばれた1種類或いは2種類以上の混合物を挙げることができる。

【0022】上記短纖維の纖維長としては、平均纖維長 $0.03\text{ mm} \sim 6\text{ mm}$ 、好ましくは、 $0.07\text{ mm} \sim 3.0\text{ mm}$ 、更に好ましくは、 $0.1\text{ mm} \sim 0.9\text{ mm}$ という範囲を挙げることができ、短纖維の平均纖維長が 0.03 mm 未満の場合には、強度が向上せず、薄肉化した場合に強度が不足して燃料電池セパレータとして使用できなくなるおそれがあり、又、 6 mm を超える場合には、混合工程で纖維同士が絡み合ってしまって十分に分散せず、その結果、強度の不均一が生じ、燃料電池の組み立て時又は運転中に割れが発生するおそれがある。

【0023】上記炭素纖維としては、例えば、ピッチ系纖維、ポリアクリロニトリル纖維、フェノール纖維、レーヨン纖維、セルロース系纖維、アラミド纖維といった原料を、不活性ガス雰囲気下で、 $450^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $800^\circ\text{C} \sim 2200^\circ\text{C}$ の間の熱処理温

度でしたものを挙げることができ、耐炎化処理纖維としては、炭素纖維と同様の原料を200°C~450°C程度の温度で加熱したものを挙げることができる。

【0024】尚、上記バインダー、粉末状炭素フィラー及び短纖維の混合物には、成形時の離型性を向上させるために滑剤を入れてもよく、この滑剤としては特に制限はないが、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸或いは脂肪酸金属塩（金属セッケン）、脂肪酸エステル、脂肪酸クロライド、アミン系脂肪酸、アミド系脂肪酸、ワックス、高分子系ワックス等を挙げることができる。

【0025】上記バインダー、粉末状炭素フィラー及び短纖維の混合物における成分の量比としては、バインダー100重量部に対して、前記粉末状炭素フィラーが200~800重量部、短纖維が10~300重量部という範囲を挙げることができる。

【0026】粉末状炭素フィラーが200重量部未満であると、導電性、とりわけ纖維間の電気導通路が不足し、抵抗が高くなるおそれがあり、又、800重量部を超えると、セパレータとしての強度が不足して、薄肉化した場合に、燃料電池組み立て時又は発電中に割れが生じ、燃料電池セパレータとして使用できなくなるおそれがある。

【0027】又、短纖維が10重量部未満であると、セパレータとしての強度が不足して、やはり薄肉化した場合に、燃料電池組み立て時又は発電中に割れが生じ、又、300重量部を超えると、成形不良が生じ、いずれの場合も燃料電池セパレータとして使用できなくなるおそれがある。

【0028】一方、本発明の燃料電池セパレータを製造するためには、本発明の製造方法により、まず、上記バインダー、粉末状炭素フィラー及び短纖維を、上記量比の範囲内となるように混合し、必要に応じて溶媒を滴下し、顆粒化を行うのであり、この混合・顆粒工程には、從来公知の混合方法、例えば、攪拌棒、ニーダー、ミキサー、スタティックミキサー、ヘンシェルミキサー、スパーミキサー、リボンミキサー、ニーダー等を用いることができ、特に制限はない。

【0029】上記混合・顆粒工程で必要に応じて使用される溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、又、溶媒の添加量としては、上記混合物の全固形分に対して40重量%以下、好ましくは20重量%以下であり、40重量%を超える溶媒の添加は、顆粒化が困難になるだけでなく、乾燥時間を延長を招くことになって望ましくない。

【0030】上記のようにして得た顆粒状の混合物については、必要に応じて、流動層乾燥機、温風循環乾燥

機、真空乾燥機、真空流動層乾燥機等のような從来公知の乾燥手段によって乾燥させ、溶媒等を蒸発させてもよい。

【0031】上記顆粒状の混合物の粒径としては、0.03mm~5mm、好ましくは0.1mm~3.0mmという範囲を挙げることができ、粒径が0.03mm未満では、短纖維を顆粒物内に取込むことができず、その結果、セパレータの強度にばらつきが生じるおそれがあり、又、5mmを超えると、成形のための金型内に投入する際に充填密度が均一にならず、薄肉のセパレータを製造する場合に成形不良が生じるおそれがある。

【0032】本発明の製造方法では次に、上記顆粒状の混合物を用いて燃料電池セパレータ形状に製造するのであるが、この際に採用し得る方法としては、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、圧縮成形法を挙げることができ、好ましくは圧縮成形法である。

【0033】尚、上記工程における成形温度、成形圧力、成形時間については、使用するバインダー等の特性に応じて選択すればよいが、常温から樹脂が硬化、溶融、加硫される範囲を示すことができる。尚、得られた成形物を化学的に安定化するために、成形後、更に高温で熱処理をしてもよい。

【0034】又、生産性を向上させるために、タブレット成形、押出し成形、素押し成形、ベルトプレス、ローラープレスのような手法を用いて、プレカーサー（前駆体）を製造しておき、このプレカーサーを成形機に投入し、最終的に燃料電池セパレータ形状に成形してもよい。

【0035】本発明の製造方法においては、上記顆粒状の混合物の成形時に、酸化剤ガス供給溝、燃料ガス供給溝、マニホールドその他の、燃料電池セパレータに必要な形状を設けることができ、このような形状を設けるには、例えば、圧縮成形法においては用いる金型の上型／下型（或いは、コア／キャビティ、押型／受型、オス板／メス板）の少なくとも一方に、所望の酸化剤ガス供給溝、燃料ガス供給溝、マニホールドその他の燃料電池セパレータに必要な形状に対応した凹凸を作り、この金型を用いて成形すればよい。

【0036】本発明によれば、肉薄化した燃料電池セパレータ、例えば、最肉薄部分の厚みが0.1~2.0mmの燃料電池セパレータを容易に得ることができ、しかもこのセパレータの曲げ撓み量は0.5mm以上、曲げ強度は4~15kgf/mm²、曲げ弾性率は2000~6000kgf/mm²であり、高強度、高韌性の燃料電池セパレータということができる。

【0037】そして、このように薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができる燃料電池セパレータを、從来公知の固体高分子型燃料電池と同様に、固体高分子電解質膜、この固体高分子電解質膜を挟持するガス拡散電極及びシール部材と共に挟持した後、それらを貫

通するボルト等を所定の圧力で締め付けることによつて、従来公知の固体高分子型燃料電池と比較して、よりコンパクトで耐久性の高い固体高分子型燃料電池とすることができるのである。

【0038】以下実施例によって、本発明を更に詳しく説明する。

【0039】実施例1～25

表1及び表2に示すバインダー、炭素フィラー、炭素繊維を、表1及び表2に示す量比となるようにミキサーにて混合し、全固形分に対してメタノールを15重量%滴下して、粒度分布が0.1～3.0mmの範囲にある顆粒状物を作製した。この顆粒状物を40℃の乾燥機で3時間乾燥した。成形温度150℃、成形圧力150kg/cm²、5分で圧縮成形し、最も薄肉部分が0.3mmの燃料電池セパレータを得た。このセパレータの物性について、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を表1及び表2に示す。

率、曲げ撓み量を表1及び表2に示す。

【0040】尚、固有抵抗についてはJIS H0602、ガス透過性についてはJISK7126の同圧法に準拠し、曲げ強度、曲げ弾性率についてはJIS K6911、曲げ撓み量については、曲げ強度・曲げ弾性率試験の際の破断までの変形量を曲げたわみ量として測定した。

【0041】又、実施例1～25で得られたセパレータを使用して、固体高分子電解質膜、ガス拡散電極と共に挟持して固体高分子型燃料電池を組み立て、1000時間運転し、初期セル電圧を100としたときの1000時間後のセル電圧を測定した。又、電池を解体してセパレータの状況を観察した結果を表1及び2に示す。

【0042】

【表1】

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
バインダー	ノボラック型 フェノール樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100						
	レゾール型 フェノール樹脂									100	100	100	100	100	
炭素フィラー	リン片状黒鉛 (平均粒子径30μm)	290	290	290	290	290	290	290	290	290	290	290	290	290	
炭素繊維	平均繊維長0.08mm	68													
	平均繊維長0.07mm		68							68					
	平均繊維長0.1mm			68						68					
	平均繊維長0.4mm				68						68				
	平均繊維長0.7mm					68					68				
	平均繊維長0.9mm						68					68			
	平均繊維長3.0mm							68						68	
	平均繊維長6.0mm								68						
溶剤	ステアリン酸亜鉛	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	
固有抵抗 (mΩ·cm)		60	25	23	25	25	25	35	60	16	19	19	19	25	81
ガス透過率 (ml/m ² ·day·atm)		80	60	10	3	3	8	50	80	10	8	8	3	8	50
曲げ撓み量 (mm)		0.5	0.5	0.6	0.7	1.0	0.7	0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	1.0	0.7	0.5
曲げ強度 (kgf/mm ²)		4.2	4.5	6.0	7.0	10.0	7.0	5.5	5.0	5.2	6.0	6.0	7.0	5.0	5.0
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)		5500	4500	4000	3800	3600	3600	4500	5500	5000	4500	3900	3400	4000	5000
1000時間後のセル電圧 (初期セル電圧を100とする。)		95	95	97	99	99	99	97	95	95	97	99	99	99	97
1000時間運転後のセパレータの 状態	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	

【表2】

【0043】

		実施例										
		16	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
バインダー	ノボラック型フェノール樹脂	100	100	100					100	100	100	100
	エポキシ樹脂				100							
	ジアリルフタレート樹脂					100						
	ポリフェニールサルファン						100					
炭素フィラー	シリコンゴム							100				
	リン片状黒鉛(平均粒子径 30 μm)	200	800	290	290	290	290	290			145	
	リン片状黒鉛(平均粒子径 80 μm)								290			
	リン片状黒鉛(平均粒子径 20 μm)									290		
炭素繊維	アセチレンブラック (平均粒子径 40nm)										290	145
	平均繊維長 0.7mm	68	68	10	300	68	68	68	68	68	68	68
	滑剤 ステアリン酸亜鉛	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
	固有抵抗 (mΩ・cm)	45	8	23	30	24	26	28	28	23	30	9
	ガス透過率 (ml/m²・day・atm)	3	45	30	25	8	6	10	20	3	45	35
	曲げ撓み量 (mm)	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7	0.6	0.9	0.5	0.6	0.5	0.5
	曲げ強度 (kgf/mm²)	5.0	4.2	4.0	6.0	6.8	5.5	6.0	4.5	6.0	4.3	6.0
	曲げ弾性率 (kgf/mm²)	4500	4000	4000	3500	3600	4500	3500	4500	4500	3900	3400
	1000 時間後のセル電圧 (初期セル電圧を 100 とする。)	87	95	95	95	99	98	98	95	97	95	95
	1000 時間運転後のセパレータの状態	問題無し										

【0044】実施例26～28

実施例5において、顆粒状混合物を表3に示す粒度分布のものとした以外は同様にして燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて、実施例1～25と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表4に示す。又、実施例1～25と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。結果を表4に示す。

【0045】

【表3】

粒度分布	0.03~0.1mm	0.1~3.0mm	3.0~5.0mm
実施例26	80%	20%	0%
実施例27	25%	50%	25%
実施例28	0%	20%	80%

【0046】実施例29

実施例5において、射出成形法を採用した以外は同様に

して燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて、実施例1～25と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表4に示す。又、実施例1～25と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。結果を表4に示す。

【0047】実施例30

実施例5において、圧縮射出成形を採用した以外は同様にして燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて、実施例1～25と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表4に示す。又、実施例1～25と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。結果を表4に示す。

【0048】

【表4】

		実施例				
		26	27	28	29	30
バインダー	ノボラック型フェノール樹脂	100	100	100	100	100
炭素フィラー	ノレゾール型フェノール樹脂					
	リン片状黒鉛(平均粒子径 30 μm)	290	290	290	290	290
炭素繊維	平均繊維長 0.7mm	68	68	68	68	68
滑剤	ステアリン酸亜鉛	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
固有抵抗	(mΩ・cm)	60	58	60	120	100
ガス透過率	(ml/m²・day・atm)	80	75	80	110	100
曲げ撓み量	(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
曲げ強度	(kgf/mm²)	4.2	4.4	4.2	4.0	4.0
曲げ弾性率	(kgf/mm²)	5500	5000	5500	5000	5000
1000 時間後のセル電圧 (初期セル電圧を 100 とする。)		95	95	95	93	93
1000 時間運転後のセパレータの状態	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し

【0049】比較例1

実施例1において、炭素繊維を炭素フィラーに置き換え、炭素フィラーを358重量部とした以外は同様にして、燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて

て、実施例1と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表4に示す。又、実施例1と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。

結果を表5に示す。

【0050】比較例2

実施例1において、炭素フィラーを炭素繊維に置き換え、炭素繊維を358重量部とした以外は同様にして、燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて、実施例1と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表5に示す。又、実施例1と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。結果を表5に示す。

【0051】比較例3

実施例8において、炭素フィラーを炭素繊維に置き換え、炭素繊維を358重量部とした以外は同様にして、燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて、実施例8と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表5に示す。又、実施例8と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。

結果を表5に示す。

【0052】比較例4~9

表5に示すバインダー、炭素フィラー、炭素繊維を、表5に示す量比となるようにミキサーにて混合し、全固形分に対してメタノールを15重量%滴下して、顆粒状物を作製した。この顆粒状物を乾燥機により40°Cで3時間乾燥した。成形温度150°C、成形圧力150kg/cm²で5分圧縮成形し、最も薄肉部分が0.3mmの燃料電池セパレータを得た。このセパレータの物性について、実施例と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表5に示す。又、このセパレータを使用して、固体高分子電解質膜、ガス拡散電極と及びシール部材と共に挟持して固体高分子型燃料電池を組み立てた。1000時間運転した後の初期セル電圧を100として、1000時間後のセル電圧を測定した。又、電池を解体してセパレータの状況を観察した。結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
バインダー	ノボラック型 フェノール樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭素フィラー	リン片状黒鉛 (平均粒子径 30μm)	358			100	1000	290	290	290	290
炭素繊維	平均繊維長 0.7mm		358		68	68	5	600		
	平均繊維長 0.01mm								68	
	平均繊維長 6mm			358						68
	平均繊維長 12mm									
滑剤	ステアリン酸亜鉛	4.55	4.55		4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
固有抵抗	(mΩ·cm)	20	80	400	1000	400	26	500	28	23
ガス透過率	(ml/m ² ·day·atm)	1000000	1000000	1000	5000	10000	20000	100000	10000	100000
曲げ撓み量	(mm)	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
曲げ強度	(kg/mm ²)	2.1	1.6	7.0	8.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0
曲げ弾性率	(kg/mm ²)	5500	4500	3000	3500	3600	4500	3500	4500	4500
1000時間後のセル電圧 (初期セル電圧を100とする。)		(注2)	(注2)	(注1)	(注1)	26	(注2)	(注2)	(注2)	(注2)
1000時間運転後のセパレータの 状態	割れて いた	割れて いた	問題 無し	問題 無し	ひびが 入って いた	割れて いた	割れて いた	割れて いた	割れて いた	

(注1) 抵抗が高い為に、電圧効果が大きすぎて、発電できなかった。

(注2) ガスリークが大きすぎる為に、発電できなかった。

【0054】

【発明の効果】上記実施例及び比較例から明らかなように、本発明の燃料電池セパレータは、薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができ、燃料電池の組み立て時やその後の発電中に割れ等の問題が発生することなく、信頼性の高いものである。

【0055】又、本発明の燃料電池セパレータの製造方法は、黒鉛化や機械加工する行程を必要とせずに、上記のような優れた燃料電池セパレータを得ることができ、更に、本発明の燃料電池セパレータを使用した固体高分子型燃料電池は、非常に耐久性の高い、優れたものである。

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月17日(2000.3.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明は、上記従来技術の難点を解消して、薄肉化してもセパレータに必要な強度を保つことができ、燃料電池の組み立て時に割れ等の問題が発生する

ことがなく、信頼性の高い燃料電池セパレータ、黒鉛化する工程を必要としない前記燃料電池セパレータの製造方法、及び、前記セパレータを用いた耐久性に優れる固体高分子型燃料電池を提供することを目的としてなされた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】又、上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルフォン、ポリカーボネート、ポリオキサメチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリフェニールサルファン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルファン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルペンテン、フッ素樹脂、ポリオキシベンゾイルエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリアリルスルホン、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテルより選ばれた1種類或いは2種類以上の混合物を挙げることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】上記粉末状炭素フィラーの粒径としては、平均粒径で10nm～100μm、好ましくは20μm～80μmという範囲を挙げることができ、粉末状炭素フィラーの平均粒径が10nm未満の場合には、粉末状炭素フィラーの嵩密度が低過ぎてセパレータの電気抵抗が高くなるおそれや、バインダーと均一に混合することが難しくなり、不均一に混合した場合に成形不良を起こすおそれがあり、逆に100μmを超える場合には、粉

末状炭素フィラー同士の間や粉末状炭素フィラーと短纖維との間の電気的接触が少なくなるため、セパレータの電気抵抗が高くなるおそれがあり、いずれも好ましくない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】一方、本発明の燃料電池セパレータを製造するためには、本発明の製造方法により、まず、上記バインダー、粉末状炭素フィラー及び短纖維を、上記量比の範囲内となるように混合し、必要に応じて溶媒を滴下し、顆粒化を行うのであり、この混合・顆粒工程には、従来公知の混合方法、例えば、攪拌棒、ミキサー、スタティックミキサー、ヘンシェルミキサー、スパークミキサー、リボンミキサー、ニーダー等を用いることができ、特に制限はない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】尚、上記工程における成形温度、成形圧力、成形時間については、使用するバインダー等の特性に応じて選択すればよいが、特に成形温度については、常温から樹脂の硬化、溶融、加硫までの範囲を例示することができる。尚、得られた成形物を化学的に安定化させるために、成形後、更に高温で熱処理をしてもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】

【表2】

		実施例										
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
バインダー	ノボラック型フェノール樹脂	100	100	100						100	100	100
	エポキシ樹脂				100							
	シリルフタレート樹脂					100						
	ポリフェニールサルファン						100					
炭素フィラー	シリコーンゴム							100				
	リン片状黒鉛(平均粒子径 30 μm)	200	800	290	290	290	290	290			145	
	リン片状黒鉛(平均粒子径 80 μm)								290			
	リン片状黒鉛(平均粒子径 20 μm)									290		
	アセチレンブラック (平均粒子径 40nm)										290	145
	炭素繊維 平均繊維長 0.7mm	68	68	10	300	68	68	68	68	68	68	68
	溶剤 ステアリン酸亜鉛	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
炭素繊維	固有抵抗 (mΩ · cm)	45	8	23	30	24	26	28	28	23	30	9
	ガス透過率 (ml/m² · day · atm)	8	45	30	25	3	6	10	20	3	45	35
	曲げ撓み量 (mm)	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7	0.6	0.9	0.5	0.6	0.5	0.5
	曲げ強度 (kgf/mm²)	5.0	4.2	4.0	6.0	6.8	5.5	6.0	4.5	6.0	4.3	5.0
	曲げ弾性率 (kgf/mm²)	4500	4000	4000	3500	3600	4500	3500	4500	4500	3900	3400
	1000 時間後のセル電圧 (初期セル電圧を 100 とする。)	97	95	95	95	99	98	98	95	97	95	95
	1000 時間運転後のセパレータの状態	問題無し										

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】

【表4】

		実施例				
		26	27	28	29	30
バインダー	ノボラック型フェノール樹脂	100	100	100	100	100
炭素フィラー	リン片状黒鉛(平均粒子径 30 μm)	290	290	290	290	290
炭素繊維	平均繊維長 0.7mm	68	68	68	68	68
溶剤	ステアリン酸亜鉛	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
固有抵抗	(mΩ · cm)	60	58	60	120	100
ガス透過率	(ml/m² · day · atm)	80	75	80	110	100
曲げ撓み量	(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
曲げ強度	(kgf/mm²)	4.2	4.4	4.2	4.0	4.0
曲げ弾性率	(kgf/mm²)	5500	5000	5500	5000	5000
1000 時間後のセル電圧 (初期セル電圧を 100 とする。)		95	95	95	93	95
1000 時間運転後のセパレータの状態	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し	問題無し

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】比較例2

実施例5において、炭素フィラーを炭素繊維に置き換

え、炭素繊維を 358 重量部とした以外は同様にして、燃料電池セパレータを得た。このセパレータについて、実施例1と同様に、固有抵抗、ガス透過性、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ撓み量を測定した。結果を表4に示す。又、実施例1と同様に高分子型燃料電池を組み立て、セル電圧を測定し、セパレータの状況を観察した。結果を表4に示す。